Ueber die

„Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile und aromatische Kohlenwasserstoffe und über den Aldehyd der α Naphtoesäure."

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

von

Wilhelm Lodter

aus München.

München, 1887.

Kgl. Hof und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber die

„Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile und aromatische Kohlenwasserstoffe und über den Aldehyd der α Naphtoesäure.“

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

von

Wilhelm Lodter

aus München.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Meinen theuren Eltern

in Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548321_0075

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. E. Bamberger, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. von Baeyer für die Theilnahme, die er stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Von den Aldehyden der Naphtalinreihe ist bisher nur der sich von der β - Naphtoësäure ableitende bekannt, während der α - Naphtalinaldehyd noch nicht dargestellt wurde.

Um das Studium des α - Naphtalinaldehydes in Angriff nehmen zu können, musste mir natürlich zunächst daran gelegen sein, eine Methode zu finden, welche es gestatten würde, diesen Körper in grösserer Quantität darzustellen.

Die für die Darstellung von Aldehyden gebräuchlichen Methoden, wie die Destillation von α - naphtoësaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk, nach welcher β - Naphtalinaldehyd von Battershall dargestellt wurde, oder die Darstellung aus den Halogenverbindungen des Methylnaphtalins, erwiesen sich teils wegen schlechter Ausbeute, teils auch wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials als unzweckmässig.

Folgender Weg nun schien geeignet sicher zum Ziele zu führen.

Vor längerer Zeit hat Hofmann [1]) aus α - Naphtonitril $C_{10}H_7 . CN$ vermittelst der Zwischenstufe des Thionaphtoësäureamids $C_{10}H_7 . CS . NH_2$ und durch Reduktion desselben Naphtobenzylamin $C_{10}H_7 . CH_2 . NH_2$ dargestellt.

---

[1]) Ber. I.

Dieser Körper sollte nun durch Behandeln mit salpetriger Säure zunächst den Alkohol der Benzylreihe des Naphtalins liefern und dieser dann durch Oxydation mit Chromsäuremischung den gewünschten Aldehyd; das Experiment bestätigte diese Voraussetzung.

Im Laufe der Untersuchung stellte sich aber heraus, dass zwar die Ueberführung des Naphtobenzylamins in den Naphtobenzylalkohol und die Umwandlung desselben in α-Naphtalinaldehyd hinsichtlich der Ausbeute nichts zu wünschen übrig lässt, die Reduktion des Thionaphtoësäureamids aber zu Naphtobenzylamin mit Zink und Salzsäure wegen Verharzung eines Teils und Bildung von Nebenprodukten als nicht zufriedenstelleud betrachtet werden kann.

Auch dieser Uebelstand schien sich vermeiden zu lassen durch Anwendung der zuerst von Wischnegradski angegebenen, durch Ladenburg später zu allgemeinerer Bedeutung gelangten Reductionsmethode mittelst Natrium und Alkohol, welche bei der Anwendung auf Naphtonitril dieses wahrscheinlich direkt in Naphtobenzylamin überführen würde.

$$C_{10}H_7 . CN + 4\,H = C_{10}H_7 . CH_2 . NH_2.$$

Die Reaktion verlief jedoch ganz anders, als ich erwartete.

Zunächst entstand eine Base, die verschieden von Naphtobenzylamin war, und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, dessen Spaltung in Naphtalin und Wasserstoff ihn als Naphtalindihydrür charakterisirte und mit dessen Bildung diejenige von Cyanwasserstoffsäure Hand in Hand ging.

Es spielten sich also hier gleichzeitig nebeneinander zwei Prozesse ab, deren einer unter Abspaltung von Blausäure und weitere Wasserstoffzufuhr die Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{10}$ Dihydronaphtalin zur Folge hat:

$$C_{10}H_7 . CN + 4\,H = C_{10}H_{10} + CNH,$$

während der andere die Bildung einer hydrirten Base, des

ersten Repräsentanten einer neuen Körperklasse, des Tetrahydronaphtobenzylamins veranlasste:

$$C_{10}H_7 . CN + 8\,H = C_{10}H_7 . H_4 . CH_2 . NH_2.$$

Dieses Verhalten des Natriums zu α-Naphtonitril in heisser alkoholischer Lösung, unter den im experimentellen Teil näher zu erörternden Bedingungen, war für mich die Veranlassung, vergleichende Untersuchungen noch auf das Benzonitril und p. Tolunitril auszudehnen.

Auch hier verlief die Einwirkung in der eben angedeuteten Weise, nur dass hier der entstehende Kohlenwasserstoff und die gebildete Base in der nicht hydrirten Form auftraten, wie sich das bei der schweren Hydrirbarkeit des einfachen Benzolkerns fast voraussehen liess.

Die hier stattfindenden Vorgänge lassen sich also allgemein durch folgende Formeln interpretiren, wobei R einen Rest wie $C_{10}H_7$, C_6H_5 bedeutet:

1) $R . CN + 2\,H = R . H + CNH.$

2) $R . CN + 4\,H = R . CH_2 . NH_2.$

Leicht hydrirbare Kohlenwasserstoffe und Basen nehmen hiebei noch Wasserstoff auf und werden in die hydrirten Abkömmlinge verwandelt.

Die leichte Hydrirung des bei der Abspaltung von Blausäure wahrscheinlich zunächst gebildeten Naphtalins durch Natrium und Alkohol in der Wärme, veranlasste mich dann aromatische Kohlenwasserstoffe selbst auf ihre Reduktionsfähigkeit durch Natrium zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die sich auf Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Reten, Acenaphten und Cymol erstreckten, sowie die Vorteile dieser Methode, will ich an späterer Stelle, bei der Beschreibung der experimentellen Details bringen.

Neben der Reduktion findet auch — durch die Wirkung des gebildeten Natriumalkoholats — Verseifung der Ni-

trile statt; bei dem Naphtonitril nur in geringen, bei Benzo- und Tolunitril in erheblichem Maasse.

Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile und Kohlenwasserstoffe sollen nun den ersten und zweiten Teil vorliegender Abhandlung bilden, während ich im dritten Teil die Darstellung des α-Naphtalinaldehydes und einige Derivate desselben besprechen will.

Experimenteller Teil.

I.

„Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile in alkoholischer Lösung."

α - Naphtonitril $C_{10} H_7 . CN$ behandelte ich zuerst in der Weise, dass zu der in einem geräumigen Kolben befindlichen heissen alkoholischen Lösung des Nitrils, rasch die berechnete Menge Natrium auf einmal, in dünne Scheibchen zerschnitten, hinzugefügt wurde.

Das Aufsetzen des mit dem Rückflusskühler verbundenen Stopfens ist jedoch wegen der Heftigkeit der eintretenden Reaktion eine äusserst unbequeme Manipulation und lassen sich Verluste dabei kaum vermeiden.

Ich blieb dann bei folgendem Verfahren stehen. Man bringt das, in dünne Scheibchen zerschnittene und sorgfältig gereinigte Natrium in einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Topftrichter verbunden ist. Dazu lässt man dann die siedend heisse alkoholische Lösung des Nitrils rasch durch den Topftrichter in den Kolben fliessen und erhält den Inhalt des Kolbens in andauerndem Sieden, bis sämtliches Natrium gelöst ist.

Bei α-Naphtonitril wurde in folgender Weise verfahren: Zu 18 gr. Natrium in dünne Scheibchen zerschnitten wurden 10 gr. Nitril in 150 gr. absolutem Alkohol gelöst, siedend heiss möglichst rasch hinzugefügt und zum Kochen erhitzt, bis alles Natrium gelöst war.

Das Reaktionsgemisch wird beim Erkalten fest, es muss daher noch heiss in einen andern Kolben umgegossen werden.

Sind mehrere Portionen vereinigt, so werden dieselben der Dampfdestillation unterworfen.

Zuerst geht Alkohol über, welcher mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt und bei ganz gelinder Temperatur in einer Schaale auf dem Wasserbade abgedunstet wird. Das verbleibende Oel und fester Rückstand wird mit dem wässrigen Dampfdestillat vereinigt.

Es geht bei der Destillation reichlich ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches nach dem alkalischmachen der Flüssigkeit mit Natronlauge, mit Aether aufgenommen wurde.

Die vereinigten Aetherauszüge werden hierauf mit verdünnter Salzäure mehrmals durchgeschüttelt, um demselben basische Produkte zu entziehen.

Nach dem Trocknen der aetherischen Lösung mit Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches über Natrium fraktioniert wurde.

Dihydronaphtalin $C_{10} H_8 . H_2$.

Das soeben erwähnte Oel destillierte ganz bei 205.5° uncorrig. unter einem Drucke von 713 mm., dasselbe stellt ein farbloses, schwach naphtalinartig riechendes Oel dar, dessen corrigierter Siedepunkt unter 713 mm. Druck bei 211° liegt; dasselbe erstarrte bei Winterkälte zu grossen, farblosen, glänzenden Krystallen, die bei 15° schmolzen.

Eine Analyse des reinsten Produktes gab folgende Zahlen:

S = 0.1972 gaben 0.6657 $C O_2$ und 0.1441 $H_2 O$

Gef.	Ber. f. $C_{10}H_{10}$
C = 92.06 p. Ct.	C = 92.3 p. Ct.
H = 8.11 „	H = 7.7 „

Die Verbrennung muss sehr vorsichtig geleitet werden, da die Substanz leicht unverbrannt destilliert.

Die Bestimmung der Dampfdichte führte gleichfalls zur Formel $C_{10}H_{10}$:

S = 0.0394; b = 722 v = 7.1 ccm t = 11°.

Ber. f. $C_{10}H_{10}$	Gef.
d = 4.56	d = 4.7

Das gleiche Dihydronaphtalin erhielt ich aus Naphtalin direkt, beim Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung, worauf ich indessen jetzt nur kurz hinweisen will, da ich darauf im Zusammenhang mit den übrigen Kohlenwasserstoffen zu sprechen kommen werde.

Das Oel verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Nach Berthelot[1]) bildet sich ein bei 200—210° siedendes Naphtalindihydrür beim Erwärmen von Naphtalin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°. Nach der Ansicht von Graebe und Guye[2]) liegt hier eine durch freies Jod bewirkte Umwandlung des zuerst gebildeten wasserstoffreicheren Hydrürs in Bihydrür vor.

Sie selbst erhielten aus Naphtalin, Jodwasserstoffsäure und Phosphor keine Bihydrür, sondern Tetrahydrür, aus welchem sie dann erst durch Behandeln mit Brom Dihydronaphtalin erhielten.

Die von ihnen für dasselbe angegebenen Eigenschaften als Siedepunkt 212°, Erstarren in der Kälte und dass es mit Pikrinsäure keine Verbindung gibt, stimmen vollkommen mit denen des soeben beschriebenen überein, so dass an der Identität beider kein Zweifel mehr auftreten kann.

Die Dämpfe von 10 gr Dihydronaphtalin wurden durch eine dunkelrotglühende Röhre geleitet und ging eine Substanz über, welche sofort in der Vorlage zu schwach bräun-

[1]) Bullet. de la societé chim. 9. 288. [2]) Ber. 16. 3032.

lich gefärbten Blättchen erstarrte. Die Krystalle befreite ich durch Streichen auf Thon von anhaftendem Oele und erhielt davon 6gr. Dieselben wurden dann der Dampfdestillation unterworfen und die übergehenden weissen Blättchen aus heissem Alkohol fraktionirt krystallisirt, sämmtliche Fraktionen zeigten den gleichen Schmelzpunkt 79—80° (Schmelzpunkt des Naphtalins) und erwiesen sich auch durch den Geruch und Bildung der bei 149° schmelzenden Pikrinsäureverbindung als Naphtalin.

Bei Rotglühhitze spaltet also Dihydronaphtalin zwei Wasserstoffatome ab und geht in das noch beständigere Naphtalin über.

Brom addirt sich, wenn man in der Kälte arbeitet, zu Dihydronaphtalin sehr leicht, und liefert eine Verbindung, welche als Dihydrodibromnaphtalin bezeichnet werden muss.

Dihydrodibromnaphtalin $C_{10}H_8 \cdot H_2Br_2$

2.4gr des Dihydronaphtalins wurden in der Kälte mit 2.8gr trocknem Brom versetzt. Es findet eine sehr heftige Einwirkung statt und verschwindet die Farbe des Broms rasch, allmählig aber nimmt das Oel eine rotgelbe Farbe an, die es auch beibehält.

Beim Erwärmen des Oeles auf dem Wasserbade entwickeln sich reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff, was auf einer teilweisen Zersetzung des gebildeten Bromproduktes beruht, wie sich später zeigte.

Das zurückbleibende Oel wurde mit Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Das nach dem Abdunsten des Aethers an der Luft verbleibende Oel erstarrte bald in der Kälte und im Vacuum zu glasglänzenden, weissen, harten, messbaren Prismen, welche in einer geringen Menge schwach gelb gefärbten Oeles eingebettet waren.

Die Krystalle wurden auf Porzellan gestrichen und dann

aus warmen Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den neuen Körper in prachtvollen langen, seideglänzenden, schneeweissen Nadeln, welche bei 73.5 schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in warmen Alkohol, Aether und Chloroform.

Eine Brombestimmung führte zu der Formel

$$C_{10} H_{10} Br_2.$$

0.2123 gr Substanz exsiccatortrocken gaben 0.2760 gr Ag Br entsprechend 0.11745 Brom.

Gef.	Ber. f. $C_{10} H_{10} Br_2$
Br = 55.32 p. Ct.	55.17 %

Besser geschieht die Darstellung des Dihydrodibromnaphtalins auf folgende Weise. Man löst sowohl das Dihydronaphtalin als auch das Brom in Chloroform und lässt letztere Lösung zu der ersteren unter guter Kühlung tropfenweise hinzufliessen.

Das Brom wird anfangs momentan, später langsamer absorbirt. Die Chloroformlösung wird dann in eine Schaale gegossen und lässt man das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur wegdunsten. Geringe Bromwasserstoffentwicklung ist auch hiebei nicht zu vermeiden. Es erstarrt der grösste Teil des zurückbleibenden Oeles zu glasglänzenden, dicken Prismen. Der verbleibende Rest des Oeles erstarrt selbst in der Kälte nicht, die Untersuchung desselben, das vielleicht ein durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydronaphtalin hervorgegangenes Hydrobromnaphtalin darstellt, unterblieb.

Dihydrodibromnaphtalin zersetzt sich etwas beim Kochen mit Alkohol, indem sich Bromwasserstoffsäure in geringer Menge abspaltet; doch war trotz tagelangem Kochen mit Alkohol kein merklich verändertes Produkt zu erhalten.

Das Dihydrodibromnaphtalin spaltet dagegen sehr leicht Bromwasserstoffsäure ab, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit alkoholischem Kali, ja selbst beim Stehen in der Kälte mit demselben.

2 gr des Bromderivates wurden mit alkoholischem Kali am Wasserbade erwärmt, es schied sich dabei reichlich Bromkalium ab. Die Lösung destillirte ich nach dem Verdünnen mit Wasser mit Dampf, wobei ich 0.8 gr reines Naphtalin erhielt.

Die Bromwasserstoffabspaltung verläuft quantitativ, wie genaue Versuche in dieser Richtung zeigten.

Um wo möglich das Zwischenprodukt Hydrobromnaphtalin $C_{10}H_9Br$ zu erhalten, an dessen Gewinnung zur Erörterung einiger theoretisch wichtiger Fragen mir sehr viel lag, versetzte ich 2.05 gr $C_{10}H_{10}Br_2$ in alkoholischer Lösung mit 0.16 Natrium. (Ein Atom Natrium auf ein Molekül Bromid) auch in Alkohol gelöst.

Eine Portion wurde in der Kälte längere Zeit digerirt, die andere gelinde erwärmt, in beiden Fällen jedoch hatte sich ein Gemisch von unverändertem Dihydrodibromnaphtalin und Naphtalin gebildet.

Herr Weinschenk hatte die Freundlichkeit, die Krystallform des Dihydrodibromnaphtalins im mineralogischen Institut des Herrn Professor Groth zu bestimmen:

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 2.7156 : 1 : 2.5855$$

$$\beta = 63^0\ 47'$$

Combinationen: (001) oP, (100) ∞ P ∞ (101) P ∞. 110) ∞ P, nach der Symmetrieaxe gestreckt

$$(110) : (100) = 67^0\ 41'$$

$$(100) : (001) = 63^0\ 47'$$

$$(100) : (101) = 60^0\ 22'$$

Zur Constatirung der Form, unter welcher bei der Bildung des Dihydronaphtalins die CN Gruppe abgespalten wird, war bei der Einwirkung von Natrium auf α-Naphtonitril eine Flasche mit Salzsäure vorgelegt, um etwa gebildetes Methylamin nachzuweisen; doch fand sich keine Spur davon vor.

Dagegen konnte man die CN Gruppe als Cyannatrium,

durch die Bildung von Berlinerblau auf die gewöhnliche Weise, in reichlichem Maasse nachweisen.

Ebenso fand sich Naphtoësäure und bisweilen Naphtoësäureamid im Rückstand vor.

Hiedurch ist also der Beweis geführt, dass die Bildung von Dihydronaphtalin in dem schon Anfangs angedeutetem Sinne verläuft:

$$C_{10}H_7CN + 4H = C_{10}H_{10} + CNH$$

Ausserdem vollzieht sich hier, wie schon Anfangs angegeben, ein zweiter Prozess die Bildung einer Base, welche sich von dem erwartetem Naphtobenzylamin durch einen Mehrgehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Tetrahydronaphtobenzylamin. $C_{10}H_7H_4 . CH_2NH_2$

Tetrahydronaphtobenzylamin ist der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Körpern, deren allgemeiner Typus der Formel $R . H_4 . NH_2$ entspricht, wobei R ein Rest wie $C_{10}H_7$ oder $C_{10}H_7 . CH_2$ und so weiter sein kann.

Dieser Körper ist eine vierfach hydrirte Base und, wenn auch nicht gerade Tetrahydronaphtobenzylamin selbst, so dürften vielleicht andere hydrirte Basen, welche zu dieser Klasse gehören, ein physiologisches Interesse beanspruchen, so dass ein eingehendes Studium dieser Klasse von Verbindungen sich wohl lohnen würde.

Der ätherische Auszug des bei der Einwirkung von Natrium auf α-Naphtonitril erhaltenen Oels wurde, wie bereits oben erwähnt, mit Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsauren Auszüge dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet und hinterblieb hiebei eine weisse Krystallmasse.

Dieselbe ist in warmem Wasser sehr leicht löslich und isolirte ich aus der wässerigen Lösung mit Natronlauge die freie Base, welche sich als ein braungefärbtes Oel abschied.

Das Oel wurde mit Aether aufgenommen und die aetherische Lösung mit Kali getrocknet.

Beim nachherigen Fraktioniren über Baryumoxyd ging die gesammte Menge bei 262—263° unc. (722 mm Druck) constant siedend über.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $C_{11}H_{15}N$ stimmten, welche um 4 Wasserstoffatome reicher ist als Naphtobenzylamin $C_{11}H_{11}N$.

Der neue Körper muss daher ein vierfach hydrirtes Naphtobenzylamin sein.

0.1844 gr Substanz gaben 0.5554 CO_2 und 0.1555 H_2O
0.1624 gr Substanz gaben 12.9 ccm N bei t = 9.5° und b = 723 mm.

Gefunden	Berechnet f. $C_{11}H_{15}$
C = 82.14 p. Ct.	C = 81.99 p. Ct
H = 9.37 „	H = 9.31 „
N = 9.05 „	N = 8.70 „

Tetrahydronaphtobenzylamin ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, welches äusserst begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es besitzt einen eigentümlich süsslich ammoniakalischen Geruch, der entfernt an Piperidin erinnert: Der corrigirte Siedepunkt liegt bei einem Druck von 722 mm bei 269—270°. Es ist eine starke einsäurige Base, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert.

Salzsaures Tetrahydronaphtobenzylamin $C_{11}H_{15}N \,.\, HCl$.

Das salzsaure Salz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten, glänzenden, weissen Nadeln. Aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure in weissen Blättchen ausgeschieden.

0,2663 bei 100° getrocknet gaben 0,1933 AgCl entsprechend 0,047819 Cl.

Berechnet f. $C_{11}H_{16}NCl$	Gefunden
Cl = 17,97%	17,95%

Platindoppelsalz $(C_{11}H_{15}N_4HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Naphtobenzylamins mit Platinchlorid, so scheidet sich das Chloroplatinat als chamoisgelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich ist.

Es krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in glänzenden, rosettenförmig gruppirten gelben Nädelchen aus.

0,2447 gr (bei 100° trocken) gaben 0,0646 Pt.

Berechnet f. $(C_{11}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt = 26 . 53	26 . 4 p. Ct.

Auf Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak zur Lösung des salzsauren Salzes entsteht eine gelbe Trübung und fällt beim Schütteln in kurzer Zeit das Pikrat als gelbe glänzende in heissem Wasser leicht lösliche Nädelchen aus.

Obwohl die Entstehungsweise der Base und die Analysen ihrer Derivate keinen Zweifel lassen, dass hier Tetrahydronaphtobenzylamin vorliegt, so war doch der direkte Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung erst erbracht, wenn es gelang, aus Naphtobenzylamin durch Reduktion diese Base darzustellen.

7,7 gr Naphtobenzylamin $C_{10}H_7CH_2NH_2$ wurden in 75 gr Alkohol gelöst und zu 8 gr Natrium (doppelte Menge der Theorie) in der Wärme hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Dampf destillirt und nach dem Versetzen mit Natronlauge aus dem Destillate das überdestillirte Oel ausgeaethert.

Nach dem Trocknen des Aetherauszuges ging beim Fractioniren der grösste Teil, als bei 262—264° siedendes

Oel über, welches Kohlensäure aus der Luft absorbirte, sich zu einem weissen Salze mit Salzsäure vereinigte, kurz sich mit dem aus α-Naphtonitril gewonnenen als durchaus identisch erwies.

Aus 50 gr α Naphtonitril wurden unter den angegebenen Bedingungen 22 gr Dihydronaphtalin und 11 gr Tetrahydronaphtobenzylamin gewonnen. Die Bildung von Dihydronaphtalin erfolgte also hier in weit erheblicherem Maasse, als die der hydrirten Base.

Versuche die mit β-Naphtonitril[1]) angestellt wurden, lieferten ein ganz gleiches Dihydronaphtalin und eine vierfach hydrirte Base, die in ihren Eigenschaften als Siedepunkt und so weiter, der eben beschriebenen sehr nahe steht.

„Einwirkung von Natrium auf alkoholisches Benzonitril."

10 gr Benzonitril lässt man in 100 gr siedendem Alkohol gelöst zu 14 gr Natrium in dünne Scheibchen geschnitten rasch hinzufliessen.

Sowie die alkoholische Lösung mit dem Natrium in Berührung kommt, tritt eine rosenrote Färbung ein, die jedoch bald wieder verschwindet.

Nach dem Lösen allen Natriums wurden dann die vereinigten Portionen der Dampfdestillation unterworfen. Es geht nach dem Ueberdestilliren des Alkohols eine durch Oeltropfen und sich ausscheidende weisse Flocken milchig getrübte Flüssigkeit über. Dieselbe besitzt einen widerlichen isonitrilartigen Geruch, was wahrscheinlich auf einer Umlagerung eines Teils des Benzonitrils in Carbylamin beruht.

Das alkoholische Destillat wird stark mit Wasser verdünnt und zusammen mit dem wässerigen Destillat ausgeäthert.

[1]) Berichte 20. 1711.

Der Aetherauszug wurde wiederholt zuerst mit concentrirter, dann mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, und die salzsauren Auzsüge zu Trockne eingedunstet.

Aus der ätherischen Lösung konnte nach dem Trocknen durch vorsichtiges Fraktioniren derselben mit Colonne eine bei 80—86° übergehende Fraktion erhalten werden, welche den Hauptbestandteil des ätherischen Auszuges bildete und schon durch Geruch sich als Benzol erwies.

Dasselbe liess sich durch Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin (Fuchsinreaktion, Chlorkalkreaktion, Mauveinbildung) mit Gewissheit als reines Benzol erkennen.

Allerdings hatte sich nur sehr wenig Benzol gebildet, aus 40 gr Benzonitril 4 gr reines Benzol, da bei weitem der grösste Teil des Nitrils der Verseifung in Benzoësäure zum Opfer fiel. Im Kolbenrückstand wurde Cyannatrium nachgewiesen.

Der eingedunstete salzsaure Auszug wurde nach dem Aufnehmen in Wasser mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Es fiel hiebei ein Oel aus, welches Aether leicht aufnahm, und bräunlich gefärbte Flocken, deren Menge jedoch für eine genaue Untersuchung zu gering war; vielleicht Tribenzylamin?

Das in den Aether gegangene Oel krystallisirte nach dem Lösen in warmer verdünnter Salzsäure nach dem Erkalten als ein weisses Salz aus, welches den Schmelzpunkt 245°—246° zeigte und sich als salzsaures Benzylamin erwies; Curtius und Lederer[1]) geben gleichfalls den Schmelzpunkt 246° für das salzsaure Benzylamin an.

[1]) Bericht 19. 2463.

„Einwirkung von Natrium auf alkoholisches p. Tolunitril."

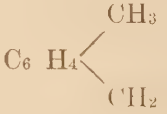
40 gr p. Tolunitril wurden unter gleichen Bedingungen, wie bei Benzonitril, in Portionen von je 10 gr zu 14 gr Natrium siedend heiss in alkoholischer Lösung hinzugefügt und dann die vereinigten Lösungen mit Dampf destillirt.

Das stark mit Wasser versetzte und mit dem wässrigen vereinigte alkoholische Destillat schied viel Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Ausserdem fielen auch hier weisse Flocken aus, die in Aether sehr schwer, in Säuren aber leicht löslich waren, von einer nähern Untersuchung derselben nahm ich jedoch Abstand.

Der ätherische Auszug wurde mit Salzsäure öfters gewaschen und die sauren Auszüge zur Trockne eingedunstet.

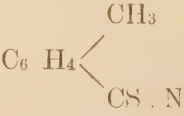
Die ätherische Schicht gab nach dem Trocknen beim Fraktioniren eine Portion, welche als farbloses Oel bei 104—108 ° überging. Dasselbe wurde nitrirt, dann reduzirt und lieferte dann mit reinem Anilin und Quecksilberchlorid Fuchsin. Es war also Toluol und gab sich auch schon durch den Geruch als solches zu erkennen.

p. Tolubenzylamin.



p. Tolubenzylamin ist die Base, welche beim Eindunsten der sauren Auszüge in Form des weissen salzsauren Salzes zurückblieb.

Dasselbe ist schon von Paternó und Spica[1]) aus dem Thiamid



[1]) Paternò ed Spica gazetta chim. Italiano 1875 p. 25.

erhalten worden, aber in sehr geringer Menge. Sie beschränken daher ihre Angaben auf Erwähnung des Krystallhabitus vom Chlorhydrat und Chloroplatinat und auf eine Platinbestimmung.

Aus dem mit heissem Wasser aufgenommenen weissen Salzrückstand schieden sich bald durch Erkaltenlassen der Lösung kleine, atlasglänzende, sternförmig gruppirte, weisse Nädelchen aus, welche mehrmals umkrystallisirt den Schmelzpunkt 234.5—235° zeigten.

Eine Analyse des bei 120° getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

S = 0.1867 lieferten CO_2 = 0.4183 und H_2O = 0.1292.

Berechnet für $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2.NH_2\ HCl \end{cases}$ Gefunden

C = 61.1	60.95 pCt.
H = 7.61	7.68 pCt.

Das freie Tolubenzylamin, aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge ausgeschieden, stellt ein farbloses Oel dar, welches einen schwach ammoniakalischen, entfernt an Trimethylamin erinnernden Geruch besitzt und begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Sein Siedepunkt liegt unter einem Drucke von 716 mm bei 195° uncorrigirt. Es ist eine starke einsäurige Base.

Versetzt man die warme Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag des Platindoppelsalzes, welches aus heissem Wasser in prächtigen gelben Blättchen auskrystallisirte.

Eine Platinbestimmung gab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0.1141 gef. Platin 0.0341.

Gefunden	Berechnet für $(C_8 H_{12} N Cl_2) Pt Cl_4$
Pt = 29.88 pCt.	29.8 pCt.

Während nun der Prozess bei den drei Nitrilen in gleicher Weise verlief, nämlich Abspaltung von CNH und Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs einerseits und Bildung einer Base von der allgemeinen Formel $R\,CH_2\,.\,NH_2$ andererseits, beruhte eine Verschiedenheit des Naphtonitrils von den 2 andern Gliedern darin, dass bei Naphtonitril Base und Kohlenwasserstoff in der hydrirten Form auftraten, während bei den zwei andern Nitrilen diess nicht der Fall war. Die schlechtere Ausbeute an Kohlenwasserstoff und Base beruht bei den beiden letzten Nitrilen auf ihrer leichteren Verseifbarkeit durch Alkali.

II. Teil.

„Einwirkung von Natrium und Alkohol auf aromatische Kohlenwasserstoffe."

Veranlassung zur weiteren Untersuchung der Einwirkung von Natrium auf aromatische Kohlenwasserstoffe in heisser alkoholischer Lösung gab das Verhalten des Naphtalins.

Es lag nämlich die Vermutung sehr nahe, dass dasselbe bei der direkten Behandlung mit Natrium und Alkohol Dihydronaphtalin geben würde und fand diese Erwartung durch das Experiment ihre volle Bestätigung.

Die gute Ausbeute sowie der glatte Verlauf der Reaktion veranlasste mich dann, eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen auf ihr Verhalten in dieser Richtung zu untersuchen.

Indem man die siedend heisse Lösung des Kohlenwasserstoffes in absolutem Alkohol, — in der Folgezeit wurde zur Erzeugung einer höhern Temperatur Amylalkohol angewendet, — zu der in einem Kolben befindlichen Menge des gesammten berechten Natriums hinzufliessen lässt, erreicht man eine heftige und schnelle Einwirkung der totalen Natriummenge auf den Kohlenwasserstoff.

Es gelang so eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die von concentrirter Jodwasserstoffsäure erst bei höherer Temperatur angegriffen werden, ganz leicht zu reduziren.

Auch Reten, welches durch Jodwasserstoffsäure noch nicht hydrirt werden konnte, wurde nach dieser Methode in Tetrahydroreten verwandelt.

Als weiteren Vorzug dieser Reduktionsmethode möchte ich noch hervorheben, dass dieselbe es gestattet, grosse Quantitäten Kohlenwasserstoff in kurzer Zeit zu verarbeiten, und die Ausbeuten in den meisten Fällen sehr zufriedenstellend sind.

Jodwasserstoffsäure gestattet, da man den Kohlenwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr damit behandeln muss, immer nur die Verarbeitung kleinerer Mengen auf einmal.

Dihydronaphtalin $C_{10}H_{10}$

Je 20 gr Naphtalin werden in 150. gr siedenden Alkohol gelöst und zu 16. gr Natrium hinzugesetzt. Nach dem Lösen allen Natriums wurden die vereinigten Portionen der Dampfdestillation unterworfen, das alkoholische Destillat eingedunstet und das verbleibende Oel mit dem Aetherauszug des wässrigen Destillates vereinigt.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Oel über Natrium fraktionirt. Es destillirte dasselbe bei 204.5—208° die Hauptmenge constant bei 205.5 (734 mm). Aus 40 gr Naphtalin sind 28 gr Dihydronaphtalin erhalten worden. 70 pt. C. der Theorie.

Das bei 205.5 übergegangene Oel erstarrte beim Stehen in der Kälte zu glasglänzenden harten Krystallen, welche bei 15.5 schmolzen.

Eine Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_{10}$.

S = 0.1830 gaben 0.6175 CO_2 und 0.1315 H_2O

entsprechend	Berechnet f. $C_{10}H_{10}$
C = 92.02 p. Ct.	92.3 p. Ct.
H = 7.98 p. Ct.	7.7 p. Ct.

Durch Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, beide in Chloroform gelöst, wurde ein mit dem schon beschriebenen vollkommen identisches Dihydrodibromnaphtalin erhalten, welches scharf bei 73.5 schmolz.

0.2123 gr Substanz gaben 0.2760 Ag Br entsprechend 0.11745 Brom

Gefunden	Ber. f $C_{10}H_{10}Br_2$
55.32 p. Ct.	55.17 p. Ct.

Der Verlauf dieser Reaktionen, die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an das Naphtalin, dann die Bildung von Dihydrodibromnaphtalin durch Anlagerung zweier Bromatome und daraus durch Behandeln mit Kali die Regenerirung von Naphtalin, bilden einen Kreisprozess, aus dem sich auf die Bindungen in der Naphtalinformel interessante theoretische Schlussfolgerungen ziehen liessen. Dieselben würden allerdings nur dann zur vollen Geltung gelangen, wenn es gelänge aus $C_{10}H_{10}Br_2$ durch Abspaltung nur eines Bromwasserstoffs Hydrobromnaphtalin $C_{10}H_9Br$ zu erhalten. Ich will auf diesen Punkt nicht näher eingehen.

Dihydroanthracen. $C_{14}H_{12}$

Da Anthracen in siedendem absolutem Aethylalkohol sehr schwer löslich ist, so wandte ich hier zum erstenmale Amylalkohol an, der wegen seines höheren Siedepunkts auch bei den folgenden Kohlenwasserstoffen angewendet wurde.

Selbst hierin ist Anthracen nur schwer löslich, desshalb wurden nur 5 gr in 150 gr Amylalkohol gelöst siedend heiss zu 6 gr Natrium hinzugefügt. Es gelangten auf diese Weise 8 Portionen zur Verarbeitung.

Die grösste Menge des Amylalkohols wird mit Colonne

vorsichtig wegfraktionirt, der Rückstand in Wasser gegossen, um das gebildete Natriumamylat zu zerlegen. Dabei schieden sich in reichlicher Menge glänzende Nadeln ab, welche abfiltrirt wurden.

Dieselben wurden nach dem Auswaschen mit etwas kaltem Aethylalkohol, in heissem absolutem Alkohol gelöst, worin sie sehr leicht löslich sind, und krystallisirten nach dem Erkalten in weissen sternförmig gruppirten Nädelchen aus, welche bei 108,5 scharf schmolzen.

Eine vollständige Trennung des Amylalkohol und Wasser haltigen Filtrats konnte durch etwas Aether erzielt werden.

Von der Amylalkohol und Kohlenwasserstoff enthaltenden Aetherschicht wurde nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali Aether und Amylalkohol abdestillirt und hinterblieb hiebei, nachdem die Temperatur bis über 140° gestiegen war, beim Erkalten ein fester Krystallkuchen. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und schmolzen die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle nicht ganz scharf bei 106°.

Diese letztere Portion war nur unreineres Produkt. Im Ganzen sind aus 40 gr Anthracen 35 gr Dihydroanthracen $C_{14} H_{12}$ erhalten worden.

Diesen Körper haben bereits Graebe und Liebermann[1]) durch Erhitzen von Anthracen mit Jodwasserstoffsäure oder durch Behandeln mit Natriumamalgam erhalten.

Nach ihrer Angabe schmilzt Dihydroanthracen bei 106 bis 108°, besitzt einen eigentümlichen Geruch in der Wärme und ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen des eben beschriebenen Körpers überein.

[1]) Annal. Spl. 7. 265.

Phenthrentetrahydrür $C_{14}H_{14}$.

Graebe[1]) erhielt aus Phenanthren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff Phenanthrentetrahydrür als ein Oel, dessen Siedepunkt er 300—310° angibt und welches in der Kälte erstarrt.

15 gr Phenanthren wurden in 100—120 gr heissem Amylalkohol gelöst und zu 12 gr Natrium hinzugefügt, die Alkohollösung hierauf in Wasser gegossen, abgehoben, mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Amylalkohol abdestillirt.

Das zurückbleibende Oel verdünnt man zweckmässig mit Aether und fügt einige Scheibchen reines Natrium hinzu, um so die letzten Spuren von Amylalkohol, der sonst sehr schwer zu entfernen ist, wegzunehmen.

Bei öfterem Fraktioniren über Natrium ging die Hauptmenge als ein bei 292—295° siedendes farbloses Oel über, dessen corrigirter Siedepunkt bei 300—304° (723^{mm}) liegt. Von diesem Oel wurden 15 gr erhalten. Dasselbe erstarrte selbst nach langem Stehen im Zimmer nicht.

Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$.

Zur Verarbeitung gelangten 15 gr reines Reten in ungefähr 200 gr Amylalkohol gelöst, mit 14 gr Natrium und wurden wie eben beschrieben, weiter behandelt.

Nach dem Abdestilliren allen Amylalkohols stieg das Thermometer über 320°, ohne dass etwas überging; die fernere Destillation wurde daher ohne Thermometer ausgeführt. Es geht ein dickes Oel über, welches nach einigem Stehen zu einem Brei weisser Krystalle erstarrte. Aus 45 gr Reten wurden 42 gr dieses Oeles erhalten.

Versuche einen Theil der Krystalle aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, gaben keinen bestimmten Schmelzpunkt der sich aber dem des Reten sehr näherte, dieselben scheinen ein Gemenge von hydrirtem und zurückverwandeltem oder unverändertem Reten zu sein.

[1]) Annal. 167. 154.

Der Rest des Oeles wurde daher einer Destillation im Vakuum unterworfen. Das Oel ging bei 50 mm Druck bei 280° (Thermometer i. D.) konstant siedend über, erstarrte aber nach einiger Zeit zu in Oel eingeletteten weissen Krystallen, und wurde desshalb für die Analyse nochmals über Natrium fraktionirt. Auch das hiebei übergehende Oel erstarrte nach einiger Zeit zu glänzenden Nadeln. Das Oel, welches sofort nach dem Destilliren in Kügelchen eingeschlossen war, erstarrte auch nach langer Zeit nicht, während sich sofort reichlich Krystalle ausschieden, als man eine Probe davon einige Zeit an der Luft stehen liess. Es hatte sich jedenfalls durch Oxydation Reten zurückgebildet.

Reines Reten mit dem zur Vergleichung eine Destillation bei 50 mm Dr. im Vakuum vorgenommen wurde, sublimirte schon grossentheils vor dem Sieden und wurde als es bei 315° (i. D.) konstant siedend überging sofort fest; während bei dem eben beschriebenen Oel keine Sublimation und nicht die geringste Neigung zu Festwerden während des Destillirens auftrat.

I. 0.1066 Substanz gaben $CO_2 = 0.3549$ und $H_2O = 0.0921$.
II. 0.1741 Substanz gaben $CO_2 = 0.4768$ und $H_2O = 0.1465$.

Berechnet für Tetrahydroreten	Gefunden	
$C_{18}H_{22}$	I.	II.
C = 90.75 pCt.	90.5 pCt.	90.35 pCt.
H = 9.25 pCt.	9.59 pCt.	9.34 pCt.

Tetrahydroacenaphten.

15 gr reines Acenaphten wurden in siedendheissem Amyl-Alkohol gelöst zu 18 gr Natrium hinzugefügt, dann in Wasser gegossen und die Alkoholschicht abgehoben.

Das Thermometer stieg nach dem Abdestilliren des Amylalkohols rasch bis 240° und ging fast die ganze Menge als

schwach gelblich gefärbtes Oel zwischen 243—248° über. Beim nochmaligen Destilliren über Natrium ging dasselbe bei 245° unc. (719 mm Druck) konstant siedend über.

Das Oel hat einen schwach aromatischen Geruch, ist wasserhell.

Für die Analyse wurden sofort Röhrchen gefüllt. Die Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I. 0.1006 gr Subst. gaben 0.3338 CO_2 und 0.0839 H_2O

II. 0.1366 gaben 0.4545 CO_2 und 0.1102 H_2O.

Ber. f. C_{12} H_{14}	Gefunden	
	I.	II.
C = 91.14	C = 90.49	C = 90.74
H = 8.86	H = 9.26	H = 8.96.

Es wird also hier bei der Hydrirung Tetrahydroacenaphten gebildet.

„Einwirkung von Brom auf das hydrirte Acenaphten."

2 gr des Oels wurden in Chloroform gelöst und etwas mehr als 2 gr Brom, auch in Chloroform gelöst, unter guter Kühlung tropfenweis hinzugefügt.

Es tritt bald nach den ersten Tropfen eine rosenrote Färbung auf, die aber allmählig, besonders wenn das meiste Brom eingetragen, verschwindet.

Schliesslich ist Flüssigkeit hellgelb gefärbt und scheiden sich weisse Krystalle aus. Während der ganzen Operation entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff.

Das Chloroform lässt man dann an der Luft abdunsten und hinterblieben rosettenförmig gruppirte Krystallnadeln, welche auf Thon von anhaftendem Oele befreit wurden.

Der Körper ist in Alkohol schwer löslich und wurde

derselbe aus heissem Benzol, worin er leicht löslich, umkrystallisirt. Man erhält ihn so in anscheinend rhombischen Täfelchen von weisser Farbe, welche den Schmelzpunkt 135.5° zeigten.

Cymol.

Versuche, welche die Hydrirung des Cymols bezwecken sollten, führten nur zu negativen Resultaten. Dasselbe wurde in siedender Amylalkohollösung mit Natrium behandelt, blieb aber ganz unverändert. Ebenso wurde nur unverändertes Cymol zurückgewonnen, als es zur Erzielung einer höhern Temperatur in heisser Phenollösung mit Natrium behandelt worden war.

Während Kohlenwasserstoffe mit mehreren Benzolkernen zum Teil mit der grössten Leichtigkeit hydrirt werden können, widersteht der einfache Benzolkern der Hydrirung sehr leicht, eine Thatsache, die schon sehr oft beobachtet wurde.

III. Teil.

„Die Darstellung des α - Naphtalinaldehydes."

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung desselben diente das schon anfangs erwähnte α. Naphtonitril $C_{10}H_7 . CN$.[1]) Dasselbe wurde nach Hofmann's[2]) Vorschrift in das Thionaphtoësäureamid $C_{10}H_7 . CS . NH_2$ übergeführt. Zu diesem Zwecke löste ich das Nitril in alkoholischem Ammoniak, leitete Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und verteilte hierauf die Lösung auf mehrere Flaschen. Dieselben wurden verschlossen, 2—3 Tage bei gelinder Wärme im Wasserbad digerirt. Der Inhalt derselben wird in viel Wasser gegossen, und ist in kurzer Zeit das sich zuerst ausscheidende Oel zu glänzenden gelben Nadeln des Thionaphtoësäureamids $C_{10}H_7 . CS . NH_2$ erstarrt.

Dieselben werden abfiltrirt, in heissem Alkohol gelöst, die Lösung auf mehrere Kölbchen verteilt und bei gelinder Wasserbadtemperatur unter oftem Zusatze von Salzsäure mit Zinkstaub immer eine Messerspitze voll versetzt.

Die Lösungen werden zwar ziemlich bald hellgelb, je-

[1]) Dasselbe wurde von Schuchardt in Görlitz in sehr reinem Zustande bezogen.

[2]) Hofmann Bericht I.

doch werden sie nicht leicht farblos, indem sich meist rotgefärbte harzige Produkte abscheiden.

Sind die Lösungen hellgelb gefärbt, so wird von unverändertem Zinkstaub abgegossen und dieselben direkt bis zur Verjagung des meisten Alkohols bei gelinder Temperatur eingeengt.

Unverändertes Thiamid und zurückgebildetes Nitril wurden vorher durch Ausäthern entfernt.

Aus der erkalteten eingeengten Flüssigkeit schieden sich Krystalle des salzsauren Naphtobenzylamin aus

$$C_{10}H_7 . CH_2 . NH_2 . HCl,$$

welche mit Oel durchtränkt waren. Dieselben wurden abfiltrirt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in das Filtrat wurde daraus eine zweite Krystallisation erhalten.

Die Lösung der Krystalle in heissem Wasser wurde in Natronlauge eingetragen, wobei sich die freie Base Naphtobenzylamin als braungelbe Oeltropfen von eigenthümlichem Geruche abschied.

Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen mit Kali getrocknet und fraktionirt.

Sie destillirte bei 283° uncorrigirt (716 mm Druck) und stellt ein farbloses Oel, von eigentümlich ammoniakalischen Geruch dar, welches aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht.

Dinaphtodibenzyl $C_{10}H_7 . CH_2 — CH_2 C_{10} H_7$

Ausserdem ging über 360° noch ein gelbes dickes Oel über, welches in der Kälte bald zum grössten Teile zu Krystallen erstarrte.

Diese Krystalle wurden mitsammt dem Oele auf Thonteller gebracht und dadurch von demselben befreit. Dieselben sind in heissem Alkohol schwer löslich, in heissem Benzol aber leicht, und konnte aus diesem Lösungsmittel dem etwas Alkohol zugesetzt ist, leicht umkrystallisirt werden.

Die Lösung in Benzol zeigt eine prachtvoll blaue Fluoreszenz und krystallisirte der Körper daraus in grünlich gelben prismatischen Tafeln, welche unter dem Mikroskop nebenstehende Figur zeigen.

Sie schmelzen bei 160° zu einem gelben moosgrün fluoreszirendem Oele.

Eine Verbrennung gab folgende Zahlen: 0.1257 gr Substanz exsiccatortrocken gaben 0.4302 CO_2 und 0.0769 H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 . CH_2$ | $C_{10}H_7 . CH_2$
C = 93.3 p. Ct.	C = 93.6 p. Ct.
H = 6.79 p. Ct.	H = 6.4 p. Ct.

Die Bestimmung der Dampfdichte bestätigte diese Formel: S = 0.0473 v = 4.3 b = 720 t = 22°.

Berechnet f. $C_{22}H_{18}$	Gefunden
d = 9.76	d = 9.98

Der Körper ist also Dinaphtodibenzyl.

Da dieser Kohlenwasserstoff in heissem Benzol leicht löslich ist, so wurde in der Folge das rohe salzsaure Naphtobenzylamin mit heissem Benzol extrahirt, und erhält man so dasselbe schneeweiss, ganz frei von fremden Beimengungen.

Das salzsaure Naphtobenzylamin ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich.

Die Ausbeute an salzsaurem Naphtobenzylamin war keine gute zu nennen, da sich ausser Nebenprodukten, wie gezeigt, auch noch viel Harz gebildet hatte.

Salpetrigsaures Naphtobenzylamin $C_{10}H_7 . CH_2 . NH_2NO_2H$.

13.7 gr salzsaures Naphtobenzylamin wurden in kaltem Wasser gelöst und die neutrale Lösung mit einer solchen von 6 gr Natriumnitrit in der Kälte versetzt. Die Lösung

trübt sich nach wenig Augenblicken und ist nach dem Eintragen allen Nitrits in kurzer Zeit mit einem dicken Brei schneeweisser Krystallnadeln erfüllt.

Dieselben sind das salpetrigsaure Salz des Naphtobenzylamins. Es löst sich etwas in kaltem Wasser und krystallisirt daraus beim Eindunsten über Schwefelsäure in zu Büscheln vereinigten weissen Nädelchen aus. Es schmilzt bei 148,5 plötzlich unter Stickstoffentwicklung, indem es sich in den Alkohol verwandelt. Beim Erwärmen in wässeriger Lösung zersetzt es sich. 2 gr wurden der Kälte mit 1 und 2 Molekülen Normalsalzsäure stehen gelassen, um die Bildung eines Diazokörpers zu erreichen, doch konnte derselbe nicht erhalten werden.

Eine Stickstoffbestimmung des salpetrigsauren Naphtobenzylamin gab folgendes Resultat:

$S = 0.1222$ $N = 16^{ccm}$ $b = 720$ $t = 18^0$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_7, CH_2 NH_2; NO_2 H$
$N = 14.27$ pCt.	13.72

Erwärmt man seine wässrige Lösung, so scheiden sich bald gelbe Oeltröpfchen ab, indem gleichzeitig lebhafte Stickstoffentwicklung erfolgt, die Oeltröpfchen sind Naphtobenzylalkohol. Es lagert sich hiebei jedenfalls das salpetrigsaure Salz vorübergehend in den Diazoköper um, welcher sofort unter Stickstoffabspaltung in den Benzylalkohol der Naphtalinreihe $C_{10} H_7 . CH_2 . OH$ übergeht.

$$C_{10} H_7 . CH_2 . NH_2 . NO_2 H - H_2O = C_{10} H_7 . CH_2 . N_2 OH$$
$$C_{10} H_7 . CH_2 N_2 . OH = C_{10} H_7 . CH_2 . OH + N_2$$

α Naphtobenzylalkohol $C_{10} H_7 \; CH_2 . OH$.

Die Lösung des salpetrigsauren Naphtobenzylamins wird mit sammt dem ausgeschiedenen zum Kochen am Rückflusskühler erhitzt. Wenn die Stickstoffentwicklung beendet, so ist die ganze Flüssigkeit mit gelben Oeltröpfchen erfüllt.

Das Oel mit Dampf überzutreiben, wie ich es anfangs

that, lohnt sich wohl nicht der Mühe, da dasselbe schwer übergeht,

Besser wird dasselbe direkt ausgeäthert und nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali, fraktionirt.

Der Alkohol ging bei 293°—295° uncorr. (715 mm) als schwach gelb gefärbtes Oel über, welches nach kurzem Stehen zu glänzenden weissen Nadeln erstarrte.

Dieselben wurden auf Thon getrocknet und schmolzen scharf bei 59.5—60°.

0.1740 gr Substanz exsiccatortrocken gaben 0.5322 CO_2 und 0. 1044 H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10} H_7 . CH_2 OH$
C = 83.41	C = 83.54 pCt.
H = 6.66	H = 6.33 pCt.

Naphtobenzylalkohol ist sehr leicht in Aether und Alkohol löslich, mässig in heissem Wasser, woraus er beim Eindunsten über Schwefelsäure in prächtigen langen Nadeln krystallisirt.

α Naphtalinaldehyd $C_{10} H_7 . CHO$.

2.8 gr des Alkohols wurden in verdünnte Schwefelsäure gebracht und mit 1.75 gr Bichromat versetzt. Die Lösung erwärmt sich schwach und ist in ganz kurzer Zeit rein grün.

Das Oxydationsprodukt geht als schwach gelblich gefärbtes Oel bei der Dampfdestillation über. Man kann den Aldehyd aber auch direkt ausaethern und vermittest der Bisulfitverbindung reinigen.

Der Aether des Auszugs wird grösstenteils abdestillirt und das verbleibende Oel mit Natrium bisulfit übergossen. Beim Schütteln wird nach kurzer Zeit die Lösung reichlich mit einem dicken Brei der Bisulfitverbindung erfüllt, welche sich in glänzenden weissen Blättchen abscheidet.

Dieselbe wurde für eine Natriumbestimmung aus reinem Aldehyd dargestellt.

0.1709 gr Substanz exsiccatortrocken gaben 0.0489 Na_2SO_4 entsprechend 0.01584 Natrium.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7.CH\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$
Na = 9.26 p. Ct,	8.85 p. Ct.

Durch Zersetzen der Bisulfitverbindung mit kohlensaurem Natron scheidet sich der Aldehyd als gelbes Oel aus, welches nach dem Trocknen fractionirt wurde.

Derselbe ging bei 284,5 (712 mm Druck) über und stellt ein hellgelbes, dickflüssiges, schwach aromatisch riechendes Oel dar, welches den corrigirten Siedepunkt 291.6 hat.

0.1659 gr Substanz gaben CO_2 0.5130 H_2O 0.0832.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7.CHO$
C = 84.33 p. Ct.	84.61 p. Ct.
H 5.57 p. Ct.	5.13 p. Ct.

Beim Behandeln mit Dimethylanilin und Chlorzink liefert der Aldehyd eine Leukobase, welche mit Chloranil oxydirt sofort einen grünen Farbstoff liefert, der Seide direkt hell blaugrün färbt.

Fuchsinschweflige Säure wird gefärbt.

Phenylhydrazinverbindung.

Ein halbes Gramm Aldehyd wurde nach Fischers Vorschrift in Wasser suspendirt und mit einem kleinen Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Sofort trübt sich die Flüssigkeit und fällt ein gelbes zähes Oel aus, welches nach längerem Stehen unter Wasser fest wurde.

Die festen Krusten wurden abfiltrirt und in heissem Alkohol gelöst. Nach längerm Kochen mit Tierkohle schied sich aus der klaren gelben Lösung die Phenylhydrazinverbindung in hellgelben, glänzenden Blättchen aus, welche nach dem Trocknen auf Thon sich im Lichte rasch rot färbten. Die Verbindung schmilzt bei 185°.

Nitrirung des Aldehydes.

4.7 gr Aldehyd wurden zu ungefähr 16 gr reiner rauchender Salpetersäure spez. Gewicht 1.47, die mit dem halben Volum reiner concentrirter Schwefelsäure vermischt war, unter guter Kühlung tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung färbte sich tief dunkelrot und löst sich der Aldehyd ganz auf.

Die Lösung wurde dann in Eiswasser gegossen und schieden sich sofort gelbgefärbte Flocken und gelbe ölige Tropfen aus, welche auch bald erstarrten. Die feste Substanz wurde abfiltrirt mit Wasser und etwas kaltem Alkohol ausgewaschen und hierauf auf Thon gestrichen, um anhaftendes Oel zu entfernen.

Der hinterbleibende braungelbe Körper, wurde in heissem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Es krystallisirten gelbe Krystalle aus, die jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Erst nach sehr oftem Umkrystallisiren gelang es schliesslich einen Körper zu isoliren, der in kaltem Alkohol schwer löslich ist und in strohgelben Nädelchen krystallisirt, welche scharf bei 136° schmolzen.

Die ursprüngliche Lösung der Nitroprodukte gab mit Natronlauge und Aceton in ein Paar Augenblicken eine tiefdunkelrote Färbung, während die Lösung des bei 136° schmelzenden Körpers diese Erscheinung nicht zeigte, sondern erst nach langem Stehen schwachrot gefärbt war.

Es bildet sich wahrscheinlich bei der Nitrirung ein Gemisch von Isomeren, o. Verbindung einerseits m. oder p. Verbindung andererseits, welche Anfangs in der Lösung enthalten sind und erst durch oftmaliges Umkrystallisiren teilweise von einander getrennt werden können.

Ein Versuch die einzelnen Isomeren von einander zu trennen und zu isoliren war natürlich bei der geringen Menge

des zu Gebote stehenden Materials ausgeschlossen und wird erst dann mit einiger Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden können, wenn ich eine grössere Menge des nitrirten Aldehyds zu meiner Verfügung habe.